

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Doc. 1-1 on ss 13 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Hair-conditioning agents - contg crosslinked polyamino-polyamide polymers**Patent Number : DE2456638***International patents classification : A61K-007/11 C08G-069/00 C08G-073/00 C08J-003/24 C08L-077/10 C11D-003/37***• Abstract :**

DE2456638 A Cosmetic agents for the hair contain at least one water-soluble crosslinked polymer selected from (a) polymers obtained by crosslinking of a polyaminopolyamide obtained by polycondensation of organic dicarboxylic acids and/or ethylenically unsaturated aliphatic mono- or dicarboxylic acids with bis-primary or mono- or di-secondary polyalkylenepolyamines (0-20 mol.% of the polyamine being replaced by hexamethylenediamine or 0-40% being replaced by a bis-primary amine or a bis-secondary amine), the crosslinking being effected with an epihalohydrin, a diepoxide, a dianhydride, or a bis-unsaturated cpd., and (b) crosslinked polymers of type (a) alkylated with an epoxide, an ethylenically unsaturated cpd., chloroacetic acid, propanesulthane or butanesultone. The crosslinking is effected with 0.25-0.35 mol. crosslinking agent per amino group of the polyamino-polyamide. In the agents, the polymer displays the following properties: completely soluble in water, without gel-formation, to give a 10% solution; 10% aq. solution has a viscosity >3cP at 25 degrees C; contains no reactive groups, has no alkylating properties, and is chemically stable. The alkylated polymers of type (b) are claimed as new products. The hair-conditioning agents can be used at normal temperatures and are compatible with anionic shampoos. The agents are readily applied to moist hair; after drying, the hair retains good elasticity ensuring good retention of hair-form.

• Publication data :

Patent Family : DE2456638 A 19750605 DW1975-24 *
BE-822796 A 19750529 DW1975-24
NL7415582 A 19750603 DW1975-25

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (OREA) L'OREAL SA

FR2252840 A 19750801 DW1975-38

GB1494915 A 19771214 DW1977-50
GB1494916 A 19771214 DW1977-50
US4172887 A 19791030 DW1979-45
CA1086652 A 19800930 DW1980-43
CA1088250 A 19801021 DW1980-46
CH-619613 A 19801015 DW1980-47
IT1050493 B 19810310 DW1981-21
NL-176470 B 19841116 DW1984-49
DE2456638 C 19860911 DW1986-37

Priority n° : 1973LU-0068901 19731130

Covered countries : 9

Publications count : 13

• Accession codes :

Accession N° : 1975-39724W [24]

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A05-F01E A08-D01
A10-E15 A12-V04 D08-B03
Derwent Classes : A96 D21

• Update codes :

Basic update code : 1975-24
Equiv. update code : 1975-24; 1975-25;
1975-38; 1977-50; 1979-45; 1980-43; 1980-
46; 1980-47; 1981-21; 1984-49; 1986-37

B1

BREVET D'INVENTION

②①

N° 74 39242

⑤④ Composition de conditionnement de la chevelure.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.²). A 61 K 7/06; C 08 G 73/00.

②② Date de dépôt 29 novembre 1974, à 15 h 44 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 30 novembre 1973, n. 68.901 au nom de la demanderesse.*

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 26 du 27-8-1975.

④⑦ Date de la mise à la disposition du public du brevet B.O.P.I. — «Listes» n. 49 du 8-12-1978.

⑦① Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

⑦② Invention de : Guy Vanlerberghe, Henri Sebag, Jean-François Grollier et Alexandre Zysman.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

Vorlage nicht
besser kopierbar
27395

Date de la recherche du premier projet d'avis documentaire :

Liste des éléments de la technique susceptibles d'affecter la brevetabilité de l'invention au sens des articles P (nouveau) et 9 (activité inventive) de la loi N° 68-1 de janvier 1968 -

Nota : Les documents cités ci-dessous ont été rendus publics antérieurement à la date de dépôt de la demande de brevet (sans tenir compte d'un éventuel droit de priorité attaché à un dépôt antérieur). La liste des documents cités est strictement limitée à ceux qui sont opposables aux revendications sur la base desquelles a été établi le présent avis documentaire.

DOCUMENTS CITES	Revendications de la demande examinée concernées par les passages visés.
<p>- Références d'identification.</p> <p>- Renvoi aux passages spécialement visés.</p> <p>- Brève analyse des passages visés.</p>	
<p><u>Dem. JA 72-49 702 (NIPPON OSKER)</u></p> <p>- Derwent Japanese Patents Report volume T, No. 52 (30.1.1973) partie D (Old Law) page 1</p> <p>Composition cosmétique pour cheveux contenant un polymère préparé par polycondensation d'un composé acide comme l'acide adipique et d'une polyalcoylène-polyamine comme la diéthylènetriamine qu'on fait ensuite réagir avec l'épichlorhydrine.</p>	<p>1 à 17, 26 à 30, 32, 33, 36</p>
<p><u>Brevet FR 1 592 144 (HERCULE3)</u></p> <p>- page 1, lignes 32-43; page 2, lignes 10-22; page 3, ligne 11 jusqu'à la page 6, ligne 11; les exemples 1 à 11; page 16, lignes 3-24; le résumé</p> <p>Composition pour mise en plis des cheveux constituée par une solution aqueuse d'une substance résineuse soluble dans l'eau. La substance résineuse est un produit obtenu par la réaction d'une résine soluble dans l'eau et d'une substance soluble dans l'eau. La résine peut être une résine d'aminopolyamide et d'épichlorhydrine et peut être aussi alcoylée par un agent alcoylant monofonctionnel. L'aminopolyamide est obtenu par polycondensation d'une polyalcoylènepolyamine et d'un acide dicarboxylique. Une partie de la polyalcoylènepolyamine peut être remplacée par une diamine. La proportion de substance résineuse dans la composition est comprise entre 0,5 et 10% en poids et le pH de la composition est compris entre 6 et 7,5 environ. Des additifs usuels peuvent aussi être incorporés aux compositions.</p>	<p>1 à 17, 26 à 30, 32, 33, 36</p>
<p><u>Dem. FR 2 162 025 (L'OREAL)</u></p> <p>- page 1, lignes 16-38; page 3, lignes 14-19; page 4, lignes 5-10; page 5, lignes 5-6; page 5, ligne 16 jusqu'à la page 6, ligne 25; les exemples 17 à 34; les revendications</p> <p>Composition cosmétique pour le traitement et le conditionnement de la chevelure contenant un polymère produit de condensation d'une diamine et d'un diacide. Le polymère peut encore être condensé avec l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'épichlorhydrine ou le glycidol.</p>	<p>1 à 36</p>
<p>- Des observations ont été présentées par le déposant.</p>	

La présente invention est relative à une composition cosmétique qui permet d'améliorer l'état des cheveux ainsi que l'aspect de la chevelure.

On sait en effet que les cheveux de nombreuses personnes, par suite de l'état général ou des dégradations consécutives à l'action d'agents atmosphériques ou à l'action de traitements tels que décolorations, permanentes ou teintures, sont souvent difficiles à démêler et à coiffer surtout en ce qui concerne les chevelures abondantes. Ils sont généralement, et à des degrés divers, secs, ternes et rêches ou manquent de "vigueur" et de "nervosité".

On a essayé de limiter ou de corriger ces défauts en appliquant sur les cheveux une composition de "conditionnement du cheveu" destinée à améliorer l'état du cheveu humide et du cheveu sec ainsi que les opérations de peignage et de mise en forme.

On entend par "conditionnement du cheveu" l'opération qui, tout en facilitant le démêlage et le peignage des cheveux humides, communique aux cheveux secs du "gonflant" et de l'élasticité, ce qui assure un bon maintien de la coiffure. Les agents assurant le "conditionnement du cheveu" sont appelés "conditionneurs".

On a déjà utilisé pour le conditionnement des cheveux des polymères synthétiques tels que les polyéthylène imines, les polyvinylpyridines, le polychlorure de p-vinyl-benzyl triméthylammonium, le polychlorure de diallyl-diméthylammonium. Ces polymères présentent l'inconvénient de ne pas être compatibles avec les shampooings anioniques.

On a également utilisé déjà dans des compositions pour cheveux des polymères polyamino-amides (obtenus par la polycondensation d'un acide dicarboxylique et d'une polyalcoylène polyamine), des polymères polyaminouréylène et des polymères alkylène polyamines modifiés, en particulier par l'épichlorhydrine en des quantités proches des proportions stoechiométriques par rapport aux groupements amine du polyamino-amide. L'addition de ces quantités importantes d'épichlorhydrine a pour conséquence la présence dans les molécules du polymère réticulé de groupements réactifs. Ces polymères comportent en effet des groupements alcoylants susceptibles de réagir sur des groupements nucléophiles tels que les amines, les thiols, les sulfites, etc... A titre d'exemple de tels groupements alcoylants, on peut citer les cycles azétidinium.

La première conséquence de l'existence de tels groupements réactifs est un manque de stabilité de ces composés qui peuvent se dégrader lorsqu'ils sont abandonnés en solution.

Par ailleurs, l'existence de tels groupements alcoylants rend ces produits éminemment suspects pour leur application sur la peau de l'homme.

On a également recommandé l'utilisation comme "conditionneur pour

cheveux" de polymère thermodurcissables à réticuler par la chaleur.

La présente invention a pour objet un "conditionneur pour cheveux" qui supprime ces inconvénients, et qui est constitué par un polyamino-polyamide réticulé ne présentant pas de groupements réactifs et stable chimiquement.

5 La présente invention a aussi pour objet une composition de conditionnement pour cheveux, qui puisse être appliquée à la température ordinaire et qui se présente sous la forme d'une composition prête à l'emploi.

La présente invention a encore pour objet un "conditionneur pour cheveux" qui soit compatible avec les shampooings anioniques, tout en assurant
10 un démêlage satisfaisant des cheveux humides, et une bonne élasticité des cheveux secs, de façon à assurer un bon maintien de la coiffure.

La présente invention a également pour objet une composition cosmétique pour cheveux contenant au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, obtenu par réticulation d'un polyamino-polyamide (A) préparé par polycondensation
15 d'un composé acide sur une polyamine. Le composé acide est choisi parmi (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (iii) les esters des acides précités, de préférence avec les alkanols inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone, (iv) les mélanges de ces composés. La polyamine est choisie parmi les
20 polyalcoylène-polyamines bis primaires mono- ou secondaires. 0 à 40 moles % de cette polyamine peuvent être remplacées par une amine bis primaire de préférence l'éthylènediamine ou par une amine bis-secondaire de préférence la pipérazine et 0 à 20 moles % peuvent être remplacées par l'hexaméthylènediamine. La réticulation est réalisée au moyen d'un agent réticulant (B) choisi parmi les
25 épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis insaturés ; la réticulation est caractérisée par le fait qu'elle est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide (A) et généralement de 0,025 à moins de 0,2 et en particulier de 0,025 à moins de 0,1 mole d'agent réticulant par groupement
30 amine du polyamino-polyamide (A) ;

Dans la composition selon l'invention le polymère réticulé présente l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- (1) il est parfaitement soluble dans l'eau à 10% sans formation de gel ;
- (2) la viscosité d'une solution à 1 % dans l'eau à 25°C est supérieure à 3 centipoises et habituellement comprise entre 3 et 200 et plus spécialement elle
35 est égale ou supérieure à 20 centipoises et inférieure à 50 centipoises ;
- (3) il ne comporte pas de groupement réactif et en particulier il n'a pas de propriété alcyliante et il est chimiquement stable.

Les acides utilisables pour la préparation des polyamino-polyamides
40 (A) sont choisis parmi :

- les acides organiques dicarboxyliques saturés ayant de 6 à 10 atomes de carbone, par exemple les acides adipique, triméthyl-2,2,4 et -2,4,4 adipique, les phthaliques, les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

5 Parmi les acides préférés figurent l'acide adipique et les composés d'addition d'une alcoylènediamine avec des acides insaturés tels que des acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

L'acide adipique est particulièrement préféré.

On peut également utiliser les esters des acides ci-dessus cités.

10 Il est également possible d'utiliser des mélanges de deux ou plusieurs acides carboxyliques ou de leurs esters.

Les polyamines utilisables pour la préparation des polyamino-polyamides (A) sont choisis parmi les polyalcoylène-polyamines bisprimaires mono- ou dissecondaires, par exemple la diéthylène triamine, la dipropylène triamine, 15 la triéthylène tétramine et leurs mélanges.

La polycondensation est réalisée par des procédés connus, par mélange des réactifs, puis chauffage entre 80° et 250°C, et de préférence entre 100 et 180°C pendant 1 à 8 heures selon les réactifs utilisés. Après un chauffage à reflux total pendant 1/2 heure à 1 heure, on élimine l'eau ou l'alcool formé 20 au cours de la polycondensation, d'abord à pression ordinaire puis sous pression réduite.

Les réactions ont lieu sous un courant d'azote pour éviter les colorations trop importantes et faciliter l'élimination des substances volatiles.

En effectuant la réaction on utilise de préférence une quantité d'acide dicarboxylique et d'amines en proportions équimoléculaires par rapport aux 25 groupements amines primaires des poly-alcoylène-polyamines.

Selon un mode de préparation préféré on effectue la polycondensation de la polyalcoylène-polyamine choisie de préférence parmi la diéthylène triamine, la triéthylène tétramine, la dipropylène triamine et leurs mélanges, 30 soit (i) sur un diacide carboxylique de préférence l'acide adipique ou son ester diméthylque, soit (ii) sur le produit intermédiaire d'addition d'une molécule d'éthylènediamine et de deux molécules d'ester méthylique d'un acide éthyléniquement non saturé tel que l'acrylate, le méthacrylate ou l'itaconate de méthyle.

35 Les réactions d'addition de l'éthylènediamine sur les esters insaturés sont réalisées par mélange des réactifs entre 5° et 80°C, et les réactions de polycondensation par chauffage pendant 30 à 60 minutes à reflux, puis avec

élimination de l'alcool méthylique à 120-150°C, ou de l'eau à 140-175°C, d'abord à pression ordinaire puis sous un vide partiel de 15 mm de mercure.

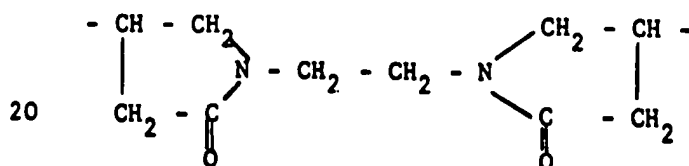
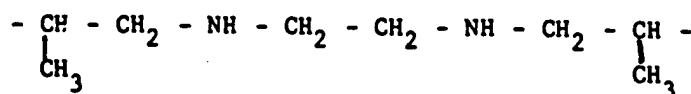
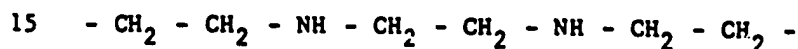
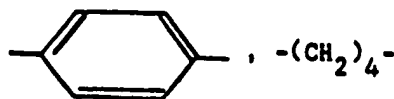
Les polyamino-polyamides (A) ainsi obtenues ont une viscosité dans l'eau à 10% et à 25°C inférieure à 3 centipoises.

5 La constitution des polyamino-polyamides préférés (A) peut être représentée par la formule générale (I)



où R représente un radical bivalent qui dérive de l'acide utilisé ou du produit d'addition de l'acide avec l'amine bis-primaire ou bis-secondaire.

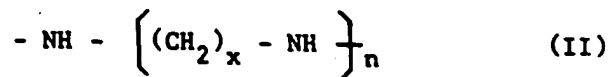
10 Parmi les significations préférées de R on peut citer les suivantes :



Ces radicaux dérivent respectivement de l'acide téréphtalique, de l'acide adipique, du produit d'addition de l'éthylènediamine sur les acides acrylique, méthacrylique et itaconique ou leurs esters.

25 Z représente :

1) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où $x = 2$ et $n = 2$ ou 3 ou bien

$x = 3$ et $n = 2$

30 ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétramine ou de la dipropylène triamine ;

2) dans les proportions de 0 à 40 mole % le radical (II) ci-dessus, dans lequel $x = 2$ et $n = 1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical



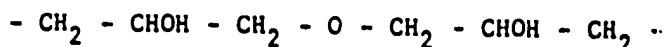
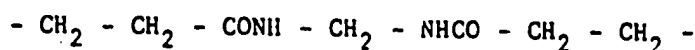
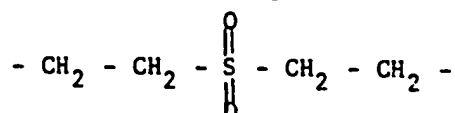
3) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical

- NH - (CH₂)₆ - NH - dérivant de l'hexaméthylènediamine.

Les polyamino-polyamides ainsi obtenus sont ensuite réticulés par addition d'un agent réticulant. On utilise comme agent réticulant un composé bifonctionnel choisi parmi (a) les épichlorhydrines, par exemple l'épichlorhydrine ; (b) les diépoxydes par exemple le diglycidyléther, le N,N'-bis époxy propyl pipérazine ; (c) les dianhydrides, par exemple le dianhydride de l'acide butane tétracarboxylique, le dianhydride de l'acide pyromellitique ; (d) les dérivés bis insaturés, par exemple la divinylsulfone, le méthylène bis acrylamide.

Un agent réticulant d'utilisation avantageuse est l'épichlorhydrine. D'autres agents réticulants préférés sont la divinylsulfone, le méthylène bis acrylamide, le diglycidyléther et la N,N'-bis époxy propyl pipérazine.

Ces agents réticulants donnent naissance respectivement aux radicaux suivants :



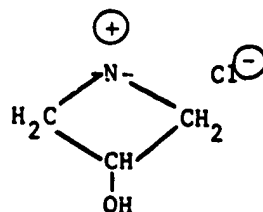
Les réactions de réticulation sont réalisées entre 20°C et 90°C, à partir de solutions aqueuses de 20 à 30% de polyamino-polyamide auxquelles on ajoute l'agent réticulant par très petites fractions jusqu'à obtenir un accroissement important de la viscosité mais sans toutefois atteindre le gel qui ne se solubiliserait plus dans l'eau. La concentration est alors rapidement ajustée à 10% par addition d'eau et le milieu réactionnel éventuellement refroidi.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, on emploie pour la réticulation des polymères polyamino-polyamides de 0,025 à 0,3 mole d'agent réticulant par groupement amine de polyamino-polyamide. Une catégorie intéressante de ces polymères réticulés est obtenue en utilisant de 0,025 à moins de 0,2 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide. Une autre catégorie avantageuse de polymères réticulés est obtenue en utilisant de 0,025 à moins de 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide.

Les proportions de réticulant à utiliser, qui varient selon la nature

du polyamino-polyamide et du réticulant, peuvent être déterminées facilement en ajoutant l'agent réticulant désiré à une solution aqueuse du polyamino-polyamide jusqu'à ce que la viscosité d'une solution à 10% soit, à 25°C, comprise entre 3 centipises et l'état de gel tout en conservant une solubilité parfaite dans l'eau.

Le dépassement des proportions de réticulant ci-dessus indiquées entraîne la formation d'un gel non diluable à l'eau, par suite d'une réticulation trop importante. En augmentant encore la quantité de réticulant on obtient à nouveau des polymères qui sont solubles dans l'eau mais présentent un caractère évolutif en fonction du temps et de la température. Ce caractère évolutif est dû à la présence dans le polymère réticulé de substituants réactifs vis-à-vis de groupements nucléophiles. Quand on utilise comme agent réticulant l'épichlorhydrine en des quantités proches des proportions stoechiométriques, les substituants réactifs sont constitués principalement par des cycles azétidinium



Les polymères réticulés obtenus à partir de polyamino-polyamides connus dans la technique et utilisés dans des compositions pour les cheveux renferment des groupements réactifs et de ce fait se conservent mal.

Les polymères réticulés selon la présente invention se conservent bien et sont compatibles avec les tensio-actifs anioniques tout en assurant un bon démêlage des cheveux humides. Cette compatibilité avec les tensio-actifs anioniques peut encore être améliorée par alcoylation des groupements amines secondaires des polyamino-amides réticulés. L'alcoylation augmente la solubilité dans l'eau des polyamino-amides réticulés, en présence de tensio-actifs anioniques.

On peut utiliser comme agent alcoylant :

- 1) un époxyde, par exemple le glycidol, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ;
- 2) un composé à double liaison éthylénique, par exemple l'acrylamide, l'acide acrylique ;
- 3) l'acide chloracétique ;
- 4) un alcane sultone, par exemple la propane sultone ou la butane sultone.

L'alcoylation des polyamino-amides réticulés est réalisée en solution aqueuse, à la concentration de 10 à 30%, à une température comprise entre 10 et 40°C. Le taux d'alcoylation par rapport à la basicité totale, c'est-à-dire le

nombre de moles d'agent alcoylant fixé par rapport au nombre total de groupements amine varie de 0 à 80%. L'indice de basicité du polymère exprimé en meq/g indique le nombre total de milléquivalents d'azote basique par gramme.

Les polymères réticulés selon l'invention peuvent être utilisés dans différentes compositions cosmétiques pour cheveux, pour le traitement des cheveux normaux et plus particulièrement des cheveux sensibilisés. Ils peuvent aussi être utilisés à des concentrations de 0,1 à 5%, de préférence de 0,2 à 2,5% et avantageusement de 0,3 à 1,3% dans des compositions cosmétiques pour cheveux et plus particulièrement dans des compositions de shampoing, tel que shampoing anionique, cationique, non-ionique, amphotère ou zwitterionique, de shampoing colorant, de teinture, de gel coiffant, de lotion coiffante, de lotion pour "brushing", de lotion de mise en plis, de lotion rincée (rinse), de lotion renforçatrice de mise en plis non rincée, dans des compositions restructurantes, dans des compositions cosmétiques plus spécifiques telles que les compositions antipelliculaires, antiséborrhéiques.

On entend par lotion rincée, une lotion qu'on applique après le shampoing pour obtenir un effet de "conditionnement des cheveux" et que l'on rince après un temps de pause.

On entend par "lotion pour brushing" ou lotion de mise en forme, une lotion appliquée après le shampoing et qui favorise la mise en forme de la chevelure, cette mise en forme étant effectuée sur cheveux mouillés à l'aide d'une brosse, pendant le séchage des cheveux à l'aide d'un séchoir à main. Cette technique convient pour les cheveux relativement courts.

On entend par lotion renforçatrice de mise en plis non rincée, une lotion appliquée après shampoing et avant la mise en plis, qui n'est pas rincée et qui facilite la mise en plis et améliore sa forme et sa durée.

On entend par lotion restructurante une lotion qui contient des produits renforçant la chaîne kératinique des cheveux. A cette classe de produits appartiennent les dérivés méthylolés tels que ceux décrits dans les brevets français N° 1.527.085 et 1.519.979 de la demanderesse.

Ces agents restructurants sont en général utilisés en combinaison avec des composés cationiques qui facilitent le démêlage des cheveux à l'état humide mais présentent l'inconvénient de donner aux cheveux un aspect poisseux à l'état sec.

Les compositions cosmétiques pour cheveux contenant un polymère réticulé selon l'invention peuvent avoir un pH compris entre 2 et 11 et de préférence entre 3 et 8.

Elles peuvent se présenter sous les diverses formes habituelles, c'est-à-dire : solutions aqueuses ou hydroalcooliques, gels, crèmes, dispersions

Elles peuvent contenir en plus du polymère réticulé tous les composants utilisés dans les compositions pour cheveux, notamment des agents de surface anioniques, cationiques, amphotères, zwitterioniques ou non-ioniques, synergistes, stabilisants, épaississants, émulsionnants, adoucissants, agents de conservation, colorants, parfums, etc. Ces compositions peuvent également comporter d'autres résines cosmétiques, en particulier non-ioniques, cationiques ou anioniques.

L'association des conditionneurs de la présente invention avec les
10 agents de surface non-ioniques fournit des shampoings particulièrement inté-
ressants notamment pour le démêlage plus facile des cheveux.

Parmi les polymères ou résines cosmétiques préférés pouvant être utilisés en combinaison avec les polymères réticulés on peut citer les copolymères acide crotonique 10%-acétate de vinyle 90% d'un poids moléculaire de 10.000 à 70.000, le copolymère vinylpyrrolidone (VP)-acétate de vinyle (AV) ayant un poids moléculaire de 30.000 à 360.000, le rapport VP:AV étant compris entre 30:70 et 70:30, les copolymères de polyvinylpyrrolidone quaternaires ayant un poids moléculaire de l'ordre de 1.000.000, tel par exemple que le polymère vendu sous la marque "GAFQUAT 755" par G A F Corporation, les polymères cationiques résultant de la condensation de la pipérazine ou de ses dérivés (1) sur des composés bifonctionnels tels que des dihalogénures d'alcoyles ou d'alcoyl-aryles, des bis-époxydes, des épihalohydrines, des dérivés bis insaturés et/ou (2) sur une amine primaire dont les deux atomes d'hydrogène peuvent être substitués et qui se comporte comme un composé bifonctionnel ; (3) à la fois sur une épihalohydrine et sur une amine hydroxylée telle que la diglycolamine, la 2-amino 2-méthyl 1,3-propanediol ou sur un amino acide tel que le glycocolle.

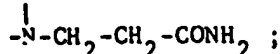
Parmi les agents de surface pouvant être utilisés en combinaison avec les polymères réticulés on peut citer (a) les agents de surface anioniques tels que les sels alcalins ou d'alcanolamines des alcanes sulfonates, alcoyl sulfates et alcoyléther sulfates et leurs produits de condensation avec l'oxyde d'éthylène par exemple le lauryl et le myristyl éther sulfate de sodium ou de triéthanolamine, le semi-ester sulfosuccinate disodique d'alcanolamides, (b) les agents de surface non-ioniques tels que (i) les produits de condensation d'un monoalcool, d'un α -diol ou d'un alkylphénol avec le glycidol par exemple les composés de formule $R-CHOH-CH_2-O-[-CH_2-CHOH-CH_2-O]_nH$ dans laquelle R désigne un radical aliphatique, cycl aliphatique ou arylaliphatique ayant de 7 à 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thioéther et hydroxyméthylène et $1 \leq n \leq 10$; (ii) les composés de formule $RO-[-C_2H_4O(CH_2OH)]_nH$

dans laquelle R désigne un radical alkyle, alkényle ou alkylaryle et n 10 ;
 (c) les agents de surface cationiques tels que (i) le chlorure de diméthyl
 hydroxyméthyl cétyl ammonium ou (ii) le bromure de tétradécyl triméthylammonium ;
 (d) les agents de surface amph tères tels que les dérivés carboxyliques de
 5 l'imidazole.

Les compositions cosmétiques pour cheveux selon l'invention devant
 être appliquées sur les cheveux sensibilisés renferment avantageusement un
 électrolyte. La présence de l'électrolyte dans la composition réduit ou suppri-
 me la tendance qu'ont les cheveux sensibilisés à fixer durablement les poly-
 10 mères. On utilise comme électrolytes des sels alcalins ou alcalino-terreux d'a-
 cides minéraux ou organiques, solubles dans l'eau et de préférence les chloru-
 res et acétates de sodium, de potassium, d'ammonium et de calcium. La quantité
 d'électrolyte n'est pas critique. Elle est de préférence comprise entre 0,01 à
 5% et avantageusement de 0,4 à 3% du poids total de la composition. Le rapport
 15 électrolyte:polymère est compris entre 0:1 et 1,5:1.

Les polymères polyamino-amides (I) réticulés avec les agents réticu-
 lants ci-dessus indiqués et alcoylés avec un agent alcoylant choisi parmi
 l'acrylamide et le glycidol sont des composés nouveaux.

Lors de l'alcoylation d'un polymère polyamino-amide réticulé avec
 20 l'acrylamide de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ ce dernier se condense sur les groupements
 amine primaire et/ou secondaire en donnant des chaînes de formule



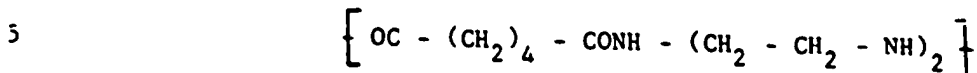
le glycidol dans les mêmes conditions conduit à des chaînes de formule



EXEMPLE 1

Polycondensation de l'acide adipique et de la diéthylène triamine.

La constitution du polymère obtenu peut être caractérisée par le motif suivant :



A 619 g (6 moles) de diéthylène triamine, on ajoute, sous agitation et en atmosphère d'azote, en 15 minutes, 876 g (6 moles) d'acide adipique. On chauffe ensuite le mélange réactionnel à 145-150°C, température à laquelle on note une condensation d'eau. On maintient au reflux pendant 45 minutes puis on élimine l'eau par distillation à pression ordinaire pendant 2 heures, puis sous pression réduite (15 mm de Hg) pendant 1 heure. La température de chauffage augmente progressivement jusqu'à 170°C.

Le produit ainsi obtenu est coulé à chaud. Il se présente, après refroidissement, sous la forme d'une résine dure et cassante. Elle est transparente de couleur jaune-vert et se solubilise complètement dans l'eau.

EXEMPLE Ia

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple I avec l'épichlorhydrine.

A 200 g de résine, obtenue selon le procédé décrit dans l'exemple I, dissous dans 800 g d'eau, on ajoute, sous agitation, 9 g d'épichlorhydrine. On chauffe le mélange jusqu'à 90°C, puis on ajoute par très petites fractions et à des intervalles de 5 à 10 minutes, 1,8 g d'épichlorhydrine jusqu'à l'obtention d'une viscosité supérieure à 50 centipoises à 65°C.

La solution est alors diluée immédiatement à une concentration de 10% d'extrait sec par addition de 1098 g d'eau.

La viscosité apparente mesurée après 24 heures et à 25°C est de 31 centipoises au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹.

La quantité de réticulant utilisée est de 11 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupements d'amine.

EXEMPLE Ib

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple I avec la méthylène bis acrylamide.

A 70 g de résine préparée selon le procédé décrit dans l'exemple I et dissous dans 280 g d'eau on ajoute, à la température ambiante et sous agitation, 7 g de méthylène bis acrylamide, puis on chauffe le mélange à 80-90°C. Après 1 heure de chauffage on observe un accroissement important de la viscosité. Le mélange est alors dilué à 10% d'extrait sec par addition de 413 g d'eau.

On obtient une solution limpide ayant une viscosité apparente de 32 centipoises, mesurée après 24 heures à 25°C et sous un gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹.

La quantité de réticulant utilisée est de 12,1 moles de méthylène bis acrylamide par 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE Ic

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple I avec la N,N'-bis-époxy propyl pipérazine.

A 20 g de polymère préparé selon le procédé décrit dans l'exemple I et dissous dans 80 g d'eau, on ajoute, à température ordinaire et sous agitation, 1,50 g de N,N'-bis-époxy propyl pipérazine, puis on chauffe le mélange à 70-80°C. Après 15 minutes de chauffage on obtient un gel qu'on dilue immédiatement à 10% d'extrait sec par addition de 113,5 g d'eau.

On obtient une solution limpide ayant une viscosité de 32 centipoises mesurée après 24 heures à 25°C et sous un gradient de vitesse de 26,3 sec.⁻¹. La quantité de réticulant utilisée est de 7,3 moles de N,N'-bis-époxy propyl pipérazine pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE Id

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple I par la divinyl sulfone.

A 20 g de polymère préparé selon l'exemple I et dissous dans 80 g d'eau on ajoute, goutte à goutte, à température ambiante, jusqu'à obtenir un début de gélification, 1,7 g de divinyl sulfone. On dilue alors rapidement avec 100 ml d'eau.

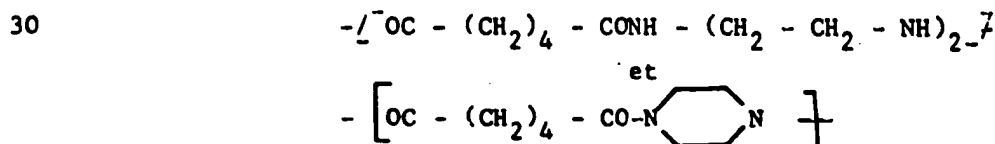
La viscosité apparente d'une solution à 10%, mesurée après 24 heures, à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec.⁻¹ est de 27 centipoises.

La quantité de réticulant utilisée est de 13,9 moles de divinyl sulfone pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE II

Polycondensation de l'acide adipique et du mélange diéthylène triamine-pipérazine.

La constitution du polymère préparé peut être représentée par les deux motifs ci-après répartis statistiquement dans les proportions de 2:1.



Le mélange de 438 g (3 moles) d'acide adipique et de 86 g (1 mole) de pipérazine est chauffé, sous agitation, et en atmosphère d'azote pendant 2 heures à 120-135°C. On ajoute ensuite, à cette température et en l'espace de 90 minutes, 206 g (2 moles) de diéthylène triamine. On distille l'eau formée pendant 1 heure à 140-170°C à pression ordinaire, puis 1 heure à 170-175°C sous 15 mm de Hg.

Le produit ainsi obtenu se présente sous la forme d'une résine

dure, cassante, transparente et de couleur jaune-vert.

EXEMPLE IIa

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple II avec de l'épichlorhydrine.

A 200 g de résine, obtenue selon l'exemple II et dissoute dans 800 g d'eau, on ajoute, sous agitation, 9 g d'épichlorhydrine à température ordinaire. On chauffe ensuite le mélange à 90°C et on ajoute encore 1,1 g d'épichlorhydrine par petites fractions à 5 ou 10 minutes d'intervalle, jusqu'à obtenir une viscosité de 50 centipoises.

La solution est alors rapidement diluée avec 1091 g d'eau pour obtenir une concentration de 10%.

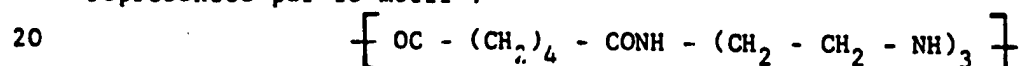
La solution ainsi obtenue est limpide et sa viscosité, mesurée après 24 heures à 25°C, et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹ est de 52 centipoises.

La quantité de réticulant utilisée est de 13,2 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE III

Polycondensation de l'acide adipique et de la triéthylène tétramine.

La constitution du polymère préparé dans cet exemple peut être représentée par le motif :



A 292 g (2 moles) de triéthylène tétramine, on ajoute, sous atmosphère d'azote, en l'espace de 20 minutes, 292 g (2 moles) d'acide adipique, par petites fractions et sous agitation. On chauffe ensuite le mélange au reflux total à 145°C pendant 1 heure. On élimine l'eau formée par distillation à la pression ordinaire pendant 3 heures et sous pression réduite de 15 mm de mercure pendant 1 heure en élevant progressivement la température jusqu'à 170-175°C.

On obtient ainsi une résine transparente de couleur jaune, dont une solution à 10% présente une viscosité, à 25°C, inférieure à 2 centipoises.

EXEMPLE IIIa

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple III avec l'épichlorhydrine.

A 200 g de solution aqueuse à 20% de polymère obtenu suivant le procédé décrit dans l'exemple III, on ajoute, rapidement et sous agitation, 1,8 g d'épichlorhydrine et on chauffe le mélange à 90-95°C pendant 30 minutes. On ajoute ensuite, à la même température, très lentement, 0,4 g d'épichlorhydrine jusqu'à l'obtention d'une viscosité supérieure à 50 centipoises, mesurée à 65°C.

La solution est alors diluée immédiatement à une concentration de 10% d'extrait sec, par addition de 220 g d'eau. La solution obtenue est limpide.

Sa viscosité à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹ est de 24 centipoises.

La quantité totale d'épichlorhydrine ajoutée est de 0,0242 mole, ce qui correspond à 7,8 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE IIIb

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple III avec le méthylène-bis-acrylamide.

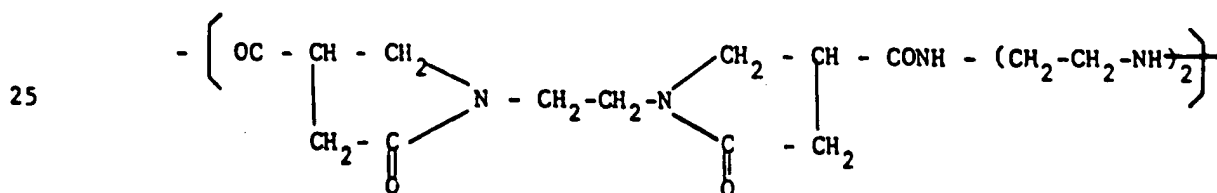
A 100 g de solution aqueuse à 20% de polymère, obtenu suivant le procédé décrit dans l'exemple III, on ajoute 0,8 g de méthylène-bis-acrylamide, puis on chauffe le mélange à 70-80°C pendant 25 minutes. On obtient alors un gel mou que l'on dilue immédiatement à une concentration de 10% d'extrait sec, par addition de 108 g d'eau. La solution obtenue est limpide. Sa viscosité, mesurée après 24 heures à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹ est de 43 centipoises.

La quantité de méthylène-bis-acrylamide ajoutée équivaut à 3,4 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE IV

Polycondensation du produit de réaction de 2 moles d'itaconate de méthyle et de 1 mole d'éthylènediamine avec la diéthylène triamine.

La constitution du polymère préparé dans cet exemple peut être représenté par le motif :



Premier stade

A 620 g (3,9 moles) d'itaconate de méthyle, on ajoute, en l'espace d'une heure, sous agitation et en atmosphère d'azote, 118 g (1,95 mole) d'éthylène diamine en maintenant la température à 30°C.

Après une nuit, à la température ambiante, on chauffe à 80°C, pour éliminer le méthanol, d'abord à pression ordinaire, puis sous pression réduite de 15 mm de Hg. On note alors l'apparition d'un précipité. On reprend le mélange réactionnel avec 500 ml de benzène et on distille l'azéotrope méthanol-benzène.

On concentre et on reprend le résidu avec de l'acétone. On obtient ainsi, avec un rendement de 82% le N,N'-éthylène-bis-2-(4-carboxylate de méthyle 2-pyrrolidone) sous forme de poudre blanche ayant un point de fusion de 141-142°C et un indice de saponification de 6,35 milli équivalent/gramme.

Deuxième stade

A 198 g (0,63 mole) de diester ainsi obtenu, on ajoute, à température ambiante, 65,5 g (0,63 mole) de diéthylène triamine et on distille le méthanol formé par chauffage à 120-130°C, d'abord à pression ordinaire pendant 90 minutes, puis sous pression réduite de 15 mm de Hg pendant 30 minutes.

On obtient ainsi une résine transparente, dure et cassante de couleur jaune-vert, parfaitement soluble dans l'eau.

EXEMPLE IVa

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple IV avec de l'épichlorhydrine.

10 A 200 g de résine dissous dans 800 g d'eau, on ajoute, sous agitation, 13 g d'épichlorhydrine à la température ambiante. On chauffe le mélange à 90°C et on ajoute encore, par petites fractions, à 5 ou 10 minutes d'intervalle, 2 g d'épichlorhydrine, jusqu'à l'obtention d'un début de gélification. On dilue alors rapidement avec 1135 g d'eau froide pour ramener la solution

15 à 10% d'extrait sec.

On obtient ainsi une solution limpide, dont la viscosité, mesurée après 24 heures à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹ est de 49 centipoises.

La quantité d'épichlorhydrine utilisée correspond à 22 moles pour

20 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE IVb

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple IV avec le méthylène-bis-acrylamide.

A 50 g de polymère obtenu dans l'exemple IV et dissous dans 200 g

25 d'eau, on ajoute, à la température ambiante et sous agitation, 1,5 g de méthylène-bis-acrylamide, puis on chauffe le mélange à 85-90°C. On ajoute ensuite, progressivement le réticulant jusqu'à obtenir une viscosité supérieure à 50 centipoises à 65°C. On ramène alors la concentration du mélange à 10% d'extrait sec, par addition de 285 g d'eau.

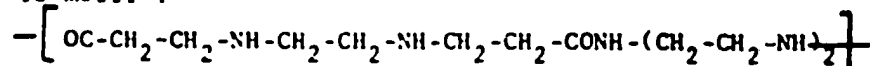
30 On obtient une solution limpide, ayant une viscosité de 54 centipoises à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹.

La quantité de méthylène-bis-acrylamide ajoutée est de 3,9 g et elle correspond à 16 moles pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE V

35 Polycondensation d'un mélange de 2 moles d'acrylate de méthyle et de 1 mole d'éthylènediamine avec la diéthylène triamine.

La constitution du polymère préparé dans cet exemple peut être représentée par le motif :



A 240 g (4 moles) d'éthylènediamine, on ajoute, en l'espace de 2 heures, à une température comprise entre 10°C et 20°C, sous agitation et en atmosphère d'azote, 689 g (8 moles) d'acrylate de méthyle. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, on ajoute 413 g (4 moles) de diéthylène-
 5 triamine. On distille ensuite le méthanol formé par chauffage à 120-140°C pendant 2 heures à la pression ordinaire et pendant 2 heures sous une pression réduite de 15 mm de Hg.

On obtient ainsi une résine transparente de couleur jaune-orange, qui en solution à 10% d'extrait sec, présente une viscosité inférieure à 2
 10 centipoises.

EXEMPLE Va

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple V avec l'épichlorhydrine.

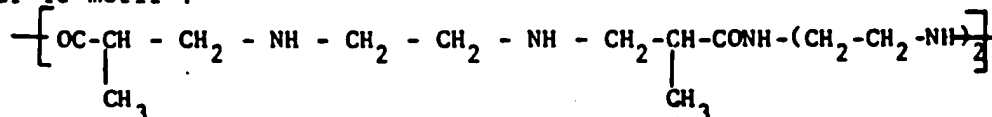
A 200 g de polymère, obtenu suivant le procédé de l'exemple V, dissous dans 800 g d'eau, on ajoute, sous agitation, à température ambiante,
 15 45 g d'épichlorhydrine. On chauffe progressivement jusqu'à 90°C, puis on ajoute, par petites fractions, à 5 ou 10 minutes d'intervalle, 11 g d'épichlorhydrine jusqu'à l'apparition d'un début de gélification. On dilue alors rapidement la concentration à 10% d'extrait sec, par addition de 1504 g d'eau froide.

On obtient ainsi une solution limpide ayant une viscosité de 25 centipoises, mesurée après 24 heures à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹.

EXEMPLE VI

Polycondensation d'un mélange de 2 moles de méthacrylate de méthyle et de
 25 1 mole d'éthylène diamine avec la diéthylène triamine.

La constitution du polymère préparé dans cet exemple peut être représentée par le motif :



30

A 180 g (3 moles) d'éthylène diamine, on ajoute, à la température ambiante, 600 g de méthacrylate de méthyle (6 moles). On abandonne le mélange pendant 3 jours, puis on chauffe à 80°C pendant 3 heures. On ajoute ensuite 309 g de diéthylène triamine (3 moles) et on chauffe à 120-125°C pendant
 35 4 heures à la pression ordinaire et pendant 90 minutes sous une pression réduite de 15 mm de Hg. Le polycondensat ainsi obtenu se présente sous la forme d'une résine de couleur vert-brun.

EXEMPLE Via

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple VI avec le méthylène-bis-
 40 acrylamide.

A 84,6 g de polymère préparé suivant le procédé décrit dans l'exemple VI et dissous dans 338,4 g d'eau, on ajoute, à la température ambiante et sous agitation, 27,3 g de méthylène-bis-crylamide. Le mélange est ensuite chauffé à 85-90°C pendant 15 minutes. On obtient alors un gel qui est dilué
 5 immédiatement à une concentration de 10% d'extrait sec, par addition de 669 g d'eau. On obtient une solution limpide ayant, à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹, une viscosité de 53 centipoises.

La quantité de réticulant ajouté correspond à 21,4 moles pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

10

EXEMPLE VII

Alcoylation à la propane sultone du polymère réticulé selon l'exemple Ia:

A 3000 g de solution aqueuse à 10% de polyaminoamide réticulé et préparé selon l'exemple Ia et ayant un indice de basicité 0,45 meq/g (1 g de polymère ren-ferme 0,45 . 10⁻³ groupement amines), on ajoute sous agitation et atmos-phère d'azote, 113,5g (0,93 mole) de propane sultone. On chauffe ensuite la masse
 15 réactionnelle à 60°C, pendant 4 heures. On dilue avec 1020 g d'eau pour ramener la concentration à 10% d'extrait sec. La solution ainsi obtenue est de couleur jaune, et présente à 25°C une viscosité de 12,6 cps.

EXEMPLE VIII

Alcoylation au chloracétate de soude du polymère réticulé selon l'exemple Ia:

20 A 2000 g de solution obtenue selon l'exemple Ia, on ajoute sous agitation et à température ambiante 70 g (0,6 mole) de chloracétate de soude, et on chauffe ensuite la masse réactionnelle à 90°C, pendant 10 heures. On ajoute ensuite 270 g d'eau pour ramener la concentration à 10% d'extrait sec. On obtient ainsi une solution limpide, de couleur jaune paille et dont la viscosité à 25°C est de 21cps.

25

EXEMPLE IX

Alcoylation au glycidol du polymère réticulé selon l'exemple Ia:

A 1000 g de solution à 10% de polymère cationique préparé selon l'exemple Ia on ajoute en deux heures, sous agitation et à température ambiante, 27 g (0,36 mole) de glycidol. L'agitation est maintenue pendant 5 heures et on dilue ensuite
 30 avec 265 g d'eau pour ramener la concentration à 10% d'extrait sec. On obtient ainsi une solution limpide, légèrement colorée, et dont la viscosité mesurée à 25°C, est de 13,8 cps.

EXEMPLE X

Alcoylation à l'acrylamide du polymère réticulé selon l'exemple Ia:

35 A 1000 g de solution aqueuse à 10% de polyamino amide préparé suivant l'exemple Ia, on ajoute à température ambiante, en présence d'une trace de nitrite de sodium, 20 g (0,28 mole) d'acrylamide. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé 10 heures, à 60°C. Par addition de 180 g d'eau, on obtient une solution limpide de polymère à 10% de matière active et de viscosité égale à 11,2 cps à 25°C.

E X E M P L E S D ' A P P L I C A T I O NEXEMPLE A 1

Shampooing anionique

- | | | |
|---|-------------------------------------------------|-------|
| | - Laurylsulfate de triéthanolamine | 15 g |
| 5 | - Diéthanolamides d'acides gras de coprah | 3 g |
| | - Polymère préparé selon l'exemple Ia | 1,5 g |
| | - Eau q.s.p..... | 100 g |

pH = 7

On applique environ 10 cm³ de cette solution sur une chevelure
 10 préalablement mouillée. On masse légèrement. On rince à l'eau et on effectue
 une deuxième application. On masse énergiquement pour obtenir une mousse
 abondante, on laisse pauser une minute pour assurer la fixation du polymère
 sur les cheveux puis on rince.

On constate une grande facilité de démêlage des cheveux mouillés
 15 (le peigne glisse facilement dans les cheveux), le cheveu est très doux,
 souple, malléable, la mise en plis se monte avec une grande facilité. Après
 séchage et lors du coiffage des cheveux secs, on constate également une
 facilité de démêlage. Les cheveux sont nerveux et disciplinés.

EXEMPLE A 2

20 Shampooing anionique

- | | | |
|----|----------------------------------------------------------------|-------|
| | - Semi-ester sulfosuccinate disodique d'alcanolamide modifié.. | 15 g |
| | (commercialisé sous la marque "Monomate DHL 50") | |
| | - Lauryléther sulfate de sodium condensé avec 2, 2 moles | |
| | d'oxyde d'éthylène | 15 g |
| 25 | - Polymère préparé selon l'exemple Ia..... | 1 g |
| | - Eau q.s.p..... | 100 g |

pH = 7,8

EXEMPLE A 3

Shampooing anionique

- | | | |
|----|-----------------------------------------------------------------|-------|
| 30 | - Lauryléther sulfate de sodium condensé avec 2,2 moles d'oxyde | |
| | d'éthylène | 12 g |
| | - Diéthanolamides d'acides gras de coprah | 4 g |
| | - Polymère selon l'exemple Va | 1,5 g |
| | - Copolymères de polyvinylpyrrolidone quaternaires ayant un | |
| | poids moléculaire de l'ordre de 1.000.000, commercialisé | |
| | sous la marque "GAFQUAT 755" par General Aniline and Film Corp. | 0,3 g |
| 35 | - Eau q.s.p..... | 100 g |

pH = 7,5

EXEMPLE A 4

Shampooing anionique

	- Myristyl éther sulfate de sodium condensé avec 2,5 moles d'oxyde d'éthylène	5 g
5	- Lauryl éther sulfate de sodium condensé avec 2,2 moles d'oxyde d'éthylène	1 g
	- Polymère selon l'exemple IVA	1 g
	- Eau q.s.p.	100 g
	pH = 8	

EXEMPLE A 5

10 Shampooing anionique

	- Lauryl sulfate de triéthanolamine	10 g
	- Monoéthanolamides d'acides gras de coprah	1,5 g
	- Hydrolysant de protéines dérivés du collagène à 80 % de matières actives, commercialisé sous la marque "HYDROPO 220" par STEPAN Chemicals	5 g
15	- Polymère selon l'exemple IIA	2 g
	- Eau q.s.p.	100 g
	pH = 4	

20 L'action des shampooings A 2 à A 4 est similaire à celle du shampooing A 1. Le shampooing A 5 améliore en outre l'état des cheveux abîmés en donnant plus de résistance aux fibres et plus de dureté aux cheveux.

EXEMPLE A 6

Shampooing non-ionique

	$R-CHOH-CH_2-O-\overline{I}-CH_2-CHOH-CH_2-O-\overline{I}_{3,5}H$	14 g
	R = mélange de radicaux nonyle à dodécyle	
25	- Polymère selon l'exemple Ia	2,5 g
	- Acide lactique q.s.p.... pH = 5	
	- Eau q.s.p.	100 g

EXEMPLE A 7

Shampooing non-ionique

30	$R-CHOH-CH_2-O-\overline{I}-CH_2-CHOH-CH_2-O-\overline{I}_{3,5}H$ R = nonyle à dodécyle	12 g
	- Chlorure de diméthyl hydroxyéthyl cétyl ammonium	1,5 g
	- Polymère préparé selon l'exemple Ia	1,5 g
	- Copolymères de polyvinylpyrrolidone quaternaires ayant un poids moléculaire de l'ordre de 1.000.000 commercialisés sous la marque "GAFQUAT 755" par GENERAL ANILIN and FILM Corp.	0,2 g
35	- Acide lactique q.s.p. ... pH 3	
	- Eau q.s.p.	100 g

EXEMPLE A 8

Shampooing non-ionique		
	$R-CHOH-CH_2-O \left[\underset{\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-CHOH-CH_2-O \right]_{3,5} H$	5 g
R = mélange de radicaux nonyle à dodécyle		
5	- Chlorure de diméthyl hydroxyéthyl cétyl ammonium	1 g
	- $C_{12}H_{25}O - \left[\underset{\text{CH}_2OH}{\underset{ }{\text{CH}}}_2-CH-O \right]_4 H$	5 g
	- Polymère de l'exemple Va	3 g
	- Acide lactique q.s.p.... pH 5	
10	- Eau q.s.p.....	100 g

EXEMPLE A 9

Shampooing non-ionique		
	- Alcool laurique oxyéthyléné avec 12 moles d'oxyde d'éthylène	7 g
	- Diéthanolamide laurique	3 g
15	- Polymère suivant l'exemple Ia	0,5 g
	- Polymère suivant l'exemple IIa	0,8 g
	- Acide lactique q.s.p.... pH 4,5	
	- Eau q.s.p.....	100 g

EXEMPLE A 10

20	Shampooing non-ionique	
	- Alcool laurique oxyéthyléné avec 12 moles d'oxyde d'éthylène	6 g
	- $C_{12}H_{25}O - \left[\underset{\text{CH}_2OH}{\underset{ }{\text{CH}}}_2-CH-O \right]_4 H$	4 g
	- Diéthanolamide laurique	1,5 g
25	- Polymère selon l'exemple IV a	2 g
	- Acide lactique q.s.p. pH 3	
	- Eau q.s.p.....	100 g

Les shampooings non-ioniques des exemples A6 - A 10 s'appliquent comme les shampooings anioniques des exemples A1 - A5. On constate une très grande facilité de démêlage des cheveux mouillés et des cheveux secs. Le démêlage est excellent et les cheveux conservent de la souplesse et une grande légèreté. La chevelure a du volume et la mise en plis se monte facilement

EXEMPLE A 11

Renforteur de mise en plis.		
35	On prépare la lotion suivante :	
	- Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90/10 P.M. (poids moléculaire) = 10.000	2,5 g
	- Polymère selon l'exemple Ia	0,3 g
	- 2-amino 2-méthyl propane 1,3-diol. q.s.p. pH 7	

- Ethanol q.s.p. 50°
- Colorant 0,01 g
- Parfum 0,2 g
- Eau q.s.p..... 100 ml

5

EXEMPLE A 12

Renforceur de mise en plis pour cheveux gras

On prépare la lotion suivante :

- Polymère selon l'exemple Ia 0,3 g
- Copolymère acétate de vinyl/acide crotonique 90/10
P.M. = 50.000 2,5 g
- Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 60/40 0,5 g
ayant une viscosité de 3,3 cps (mesurée à 25°C en solution
à 5 % dans l'éthanol)
- 2-amino 2-méthyl propanol,3-diol q.s.p. pH 7
- Ethanol ...q.s.p. 50°
- Colorant 0,01 g
- Parfum 0,2 g
- S-carboxyméthylcystéine (antiséborrhéique) 0,7 g
- Eau q.s.p..... 100 ml

15

20

Les lotions des exemples A11 et A12 s'appliquent sur cheveux mouillés et essorés après shampooing et avant enroulage de la mise en plis.

On constate sur cheveux mouillés une facilité de démêlage. Après enroulage de la mise en plis, on constate que les cheveux sont plus nerveux, plus doux et légèrement plus brillants. La tenue de la mise en plis est considérablement prolongée.

25

EXEMPLE A 13

Lotion pour "brushing" (mise en forme)

On prépare la lotion suivante :

- Polymère selon l'exemple Ia 0,5 g
- Ethanol q.s.p.... 50°
- Colorant 0,01 g
- Parfum 0,2 g
- Eau q.s.p..... 100 ml

30

35

On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après shampooing. On met en forme la chevelure à l'aide d'une brosse tout en séchant les cheveux à l'aide d'un séchoir à main.

On constate un très bon passage de la brosse et une tenue prolongée de la coiffure. On constate également que les cheveux sont plus brillants et plus doux.

EXEMPLE A 14

Rinse (lotion rincée) pour cheveux fins et mous.

On prépare la lotion suivante :

- | | | |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 5 | - Alcool cétyl/stéarylique 30/70 % oxyéthyléné à 33 % commercialisé sous la marque "Cire de Sipol AO" par SIMNOVA... | 1,5 g |
| | - Chlorure de diméthyl distéarylammonium, commercialisé sous la marque "ARQUAD 2HT 75" par ARMOUR | 1,5 g |
| | - $R-CHOH-CH_2-O-CH_2-CHOH-CH_2-O-$ $\overline{3,5}$ H | 1 g |
| | R = mélange de nonyle à dodécyle | |
| | - Polymère selon l'exemple IIa | 2 g |
| 10 | - Copolymères de polyvinylpyrrolidone quaternaires ayant un poids moléculaire de l'ordre de 1.000.000 commercialisés sous la marque "GAFQUAT 755" par GENERAL ANILIN and FILM Corp. | 0,5 g |
| | - Hydroxyéthylcellulose | 0,9 g |
| | - Acide maléique q.s.p. .. pH 8 | |
| 15 | - Eau q.s.p..... | 100 g |

On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après shampooing, on laisse pauser 5 minutes, puis on rince.

On constate un très bon démêlage des cheveux mouillés. Après mise en plis et séchage, les cheveux sont nerveux, faciles à coiffer et brillants.

EXEMPLE A 15

Lotion coiffante

On prépare la lotion suivante :

- | | | |
|----|-------------------------------------|--------|
| | - Polymère selon l'exemple Va | 0,5 g |
| | - Huile de silicone | 0,1 g |
| 25 | - Hydroxyéthylcellulose | 0,2 g |
| | - Ethanol | 50 ml |
| | - Parfum | 0,2 g |
| | - Eau q.s.p..... | 100 ml |

Cette lotion pour hommes est appliquée sur cheveux mouillés.

- | | |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 30 | Les cheveux sont coiffés puis séchés. On constate que les cheveux sont nerveux, légèrement durcis et se maintiennent parfaitement en place. |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

EXEMPLE A 16

Gel coiffant

- | | | |
|----|-------------------------------------|--------|
| | - Polymère selon l'exemple Ia | 1 g |
| 35 | - Hydroxyéthylcellulose | 2 g |
| | - Huile de silicone | 0,5 g |
| | - Ethanol | 40 ml |
| | - Parfum | 0,02 g |
| | - Eau q.s.p..... | 100 g |

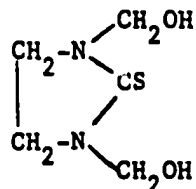
- | | |
|----|----------------------------------------------------------------|
| 40 | Une petite quantité de ce gel, appliquée sur des cheveux secs, |
|----|----------------------------------------------------------------|

assure un bon maintien de la coiffure tout en communiquant du brillant aux cheveux.

EXEMPLE A 17

Loti n structurante sans rinçage.

- 5 - Diméthylol éthylène thiourée de formule :



..... 0,5 g

10

- Polymère selon l'exemple Ia 0,5 g
- Acide phosphorique q.s.p... pH 3
- Eau q.s.p..... 100 ml

On applique cette lotion sur cheveux lavés et essorés après
15 shampoing et avant mise en plis. On constate qu'à l'état mouillé les
cheveux se démêlent facilement et qu'ils ont un toucher soyeux.

Après mise en plis et séchage, les cheveux sont brillants et
nerveux, ils ont du corps et du volume et leur toucher est doux.

EXEMPLE A 18

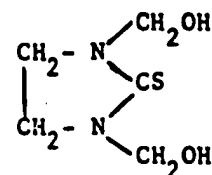
- 20 On obtient un résultat similaire en remplaçant le polymère préparé
selon l'exemple Ia par le polymère préparé selon l'exemple Iia.

EXEMPLE A 19

Lotion structurante, appliquée avec rinçage.

- Diméthylol éthylène thiourée de formule

25



..... 1 g

- Polymère selon l'exemple Ia 1 g
- 30 - Acide phosphorique q.s.p... pH 3
- Eau q.s.p..... 100 ml

On applique cette lotion sur des cheveux mouillés et propres.
On laisse pauser 10 minutes puis on rince.

Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

35

Après mise en plis et séchage, le peigne passe facilement dans
les cheveux qui sont brillants, nerveux et ont du volume.

EXEMPLE A 20

En remplaçant, dans la lotion ci-dessus, le polymère selon
l'exemple Ia par le polymère selon l'exemple Iia, on obtient un résultat
40 également bon.

EXEMPLES A21 - A 22

Lotion de mise en plis pour cheveux sensibilisés.

A 21 On prépare une solution aqueuse à 1 % de matière active du composé préparé dans l'exempl Id, et 0,5 % NaCl, ajustée avec l'acide citrique à pH 7.

5 On applique sur cheveux décolorés. On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux sont durcis et nerveux : le toucher est soyeux et le démêlage facile

A 22 On prépare une solution aqueuse à 1 % de matière active du composé préparé dans l'exemple Ic, et 1,5 % NH_4Cl , ajustée à pH 5 avec de l'acide lactique.

On applique sur cheveux décolorés. On fait la mise en plis et l'on sèche. Les cheveux sont durcis. Ils sont élastiques et brillants. Le toucher est soyeux et le démêlage facile.

EXEMPLE A 23

15 Lotion traitante appliquée avec rinçage.

On applique sur cheveux mouillés et propres 25 ml de la solution suivante :

- Polymère selon l'exemple Ib 1,5 g

- Acide citrique q.s.p. pH 5

20 - Eau q.s.p. 100 g

On laisse pauser 5 minutes et l'on rince. Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement. On fait la mise en plis et l'on sèche. Les cheveux secs se démêlent facilement. Ils sont brillants et nerveux

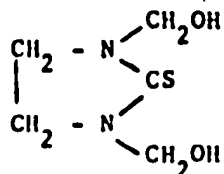
EXEMPLE A 24

2 On obtient le même résultat en remplaçant 1,5 g de polymère selon l'exemple Ib par 1 g de polymère selon l'exemple IIIa.

EXEMPLE A 25

Lotion structurante appliquée sans rinçage.

30 - Diméthyloléthylène thiourée de formule



..... 0,6 g

35 - Polymère selon l'exemple III b 0,5 g

- Acide phosphorique q.s.p. pH 3

- Eau q.s.p. 100 g

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés avant de procéder à la mise en plis. Les cheveux se démêlent facilement, le toucher

est soyeux. On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux sont brillants, nerveux, élastiques et ont du volume. Le toucher est soyeux, le démêlage facile.

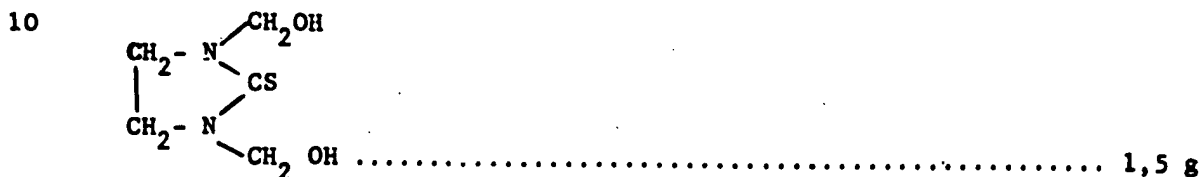
EXEMPLE A 26

- 5 On obtient le même résultat si on remplace le polymère selon l'exemple III b par le polymère selon l'exemple IV b.

EXEMPLE A 27

Lotion structurante appliquée avec rinçage

- Diméthyloléthylène thiourée de formule



- Polymère selon l'exemple VIa 1 g
- 15 - Acide chlorhydrique q.s.p. pH 3
- Eau q.s.p. 100 g

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés. On laisse passer 10 minutes et l'on rince. Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher doux et soyeux. On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

- 20 Les cheveux secs se démêlent facilement ; ils sont brillants, nerveux, et ont du volume.

EXEMPLE A 28

Shampooing anionique.

- Lauryl sulfate de monoéthanolamine 10 g
- 25 - Monoéthanolamides d'acides gras de coprah 1,5 g
- Polymère selon l'exemple Ic 1 g
- Acide lactique, q.s.p. pH 7,2
- Eau q.s.p. 100 g

EXEMPLE A 29

30 Shampooing anionique.

- Lauryléther sulfate de sodium oxyéthyléné avec 2,2 moles d'oxyde d'éthylène 6 g
- Laurylsulfate de triéthanolamine 6 g
- Diéthanolamides d'acides gras de coprah 3 g
- 35 - Polymère selon l'exemple IIIa 1,5 g
- Acide lactique q.s.p. pH 7,6
- Eau q.s.p. 100 g

EXEMPLE A 30

Shampooing anionique.

Même composition que le shampooing de l'exemple A 29, sauf que le polymère selon l'exemple IIIa est remplacé par le polymère selon l'exemple IIIb.

EXEMPLE A 31

Shampooing anionique.

- Myristyl éther sulfate de sodium, oxyéthyléné avec 2,5 moles d'oxyde d'éthylène 6 g
- 10 - Lauryl éther sulfate de monoéthanolamine, oxyéthyléné avec 2 moles d'oxyde d'éthylène 9 g
- Diéthanolamides d'acides gras de coprah 3,5 g
- Hydrolysate de protéines dérivées du collagène, à 80 % de matières actives, vendu sous la marque "Hydropo 220" par STEPAN chemicals 3 g
- 15 - Polymère selon l'exemple IV b 1 g
- Acide lactique q.s.p. pH 7,5
- Eau q.s.p. 100 g

EXEMPLE A 32

Shampooing anionique.

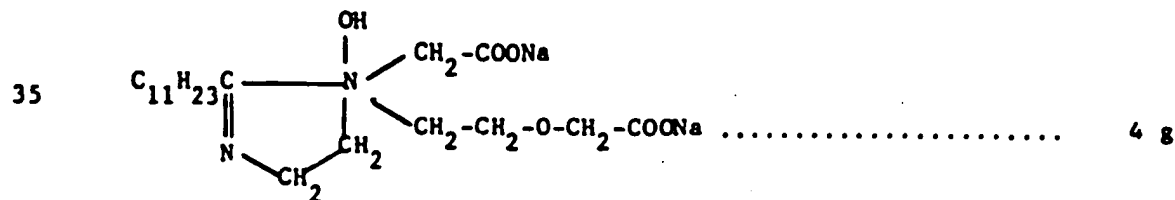
- 20 - Même composition que le shampooing de l'exemple A 31, sauf que le polymère selon l'exemple IVb est remplacé par le polymère selon l'exemple VIa.

L'action des shampooings des exemples A 28 à A 30 est similaire à celle du shampooing de l'exemple A 1. Les shampooings des exemples A 31 et A 32 améliorent en outre l'état des cheveux abîmés en donnant plus de résistance aux fibres et plus de dureté aux cheveux.

EXEMPLE A 33

Shampooing non-ionique.

- 30 - $C_{12}H_{25}O - [C_2H_3O(CH_2OH)]_n H$ 6 g
- n représente une valeur statistique moyenne d'environ 4
- Alcool laurique oxyéthyléné avec 12 moles d'oxyde d'éthylène . 6 g
- Dérivé carboxylique de l'imidazole de formule



- Polymère selon l'exemple III b 1 g
- Acide lactique q.s.p. pH 5
- 40 - Eau q.s.p. 100 g

EXEMPLE A 34

Même composition que le shampoing de l'exemple A 33, sauf que le polymère III b est remplacé par le polymère Ic.

EXEMPLE A 35

5 Même composition que le shampoing A 33, sauf que le polymère III b est remplacé par le polymère IIIa.

EXEMPLE A 36

Shampoing non ionique.

- Alcool laurique oxyéthyléné avec 12 moles d'oxyde d'éthylène ... 10 g
 10 - Monoéthanolamides d'acides gras de coprah 1,5 g
 - Oxyde de lauryl diméthylamine 3 g
 - Polymère selon l'exemple VIa 0,5 g
 - Acide lactique q.s.p... pH 3,3
 - Eau q.s.p.....100 g

EXEMPLE A 37

Même composition que le shampoing A 36, sauf que le polymère selon l'exemple VIa est remplacé par le polymère selon l'exemple IVb.

EXEMPLE A 38

- $C_{12}H_{25}O-[\bar{C}_2H_3O(CH_2OH)]_nH$ 5 g
 20 \bar{n} représente une valeur statistique moyenne d'environ 4.
 $R-CHOH-CH_2-O-[\bar{C}H_2-CHOH-CH_2-O]_nH$ 10 g
 R = mélange de radicaux alkyls en C_9-C_{12}
 \bar{n} représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5.
 - Polymère selon l'exemple III b 1,5 g
 25 - Acide lactique q.s.p. pH 5
 - Eau q.s.p..... 100 g

EXEMPLE A 39

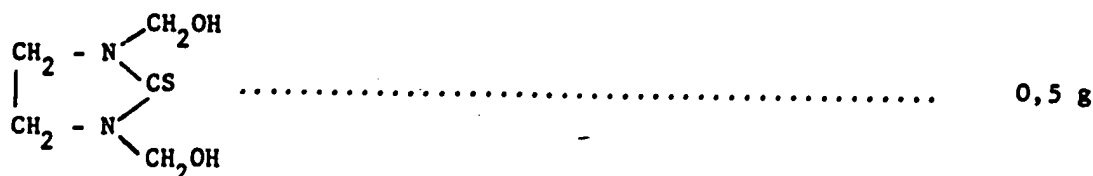
30 Même composition que le shampoing de l'exemple A 38, sauf que le polymère selon l'exemple IIIb est remplacé par le polymère selon l'exemple IVb.

L'action des shampoings selon les exemples A 33 - A 39 est similaire à celle des shampoings selon les exemples A 6 - A 10.

EXEMPLE A 40

Lotion structurante sans rinçage

- 35 - Diméthyloléthylène thiourée de formule



- Polymère préparé selon l'exemple VII 0,6 g
- Acide phosphorique q.s.p..... pH 3
- Eau q.s.p..... 100 cm³

5 On applique cette lotion sur cheveux lavés et essés après
shampooing et avant mise en plis. On constate qu'à l'état mouillé, les
cheveux se démêlent facilement et qu'ils ont un toucher soyeux.

Après mise en plis et séchage, les cheveux sont brillants et
nerveux, ils ont du corps et du volume et leur toucher est doux.

EXEMPLE A 41

10 Lotion augmentant le volume des cheveux sensibilisés appliquée avec rinçage

Acétate de calcium..... 2 g

- Polymère préparé selon l'exemple IX 2 g
- Acide phosphorique q.s.p..... pH 8
- 20 - Eau q.s.p..... 100 cm³

On applique cette lotion sur des cheveux mouillés et propres.

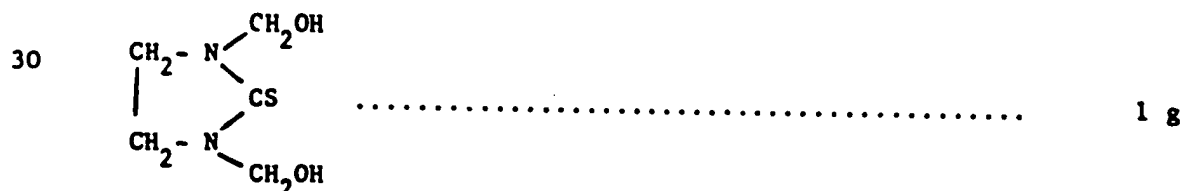
Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

25 Après mise en plis et séchage, le peigne passe facilement dans
les cheveux qui sont brillants, nerveux et ont du volume.

EXEMPLE A 42

Lotion structurante, appliquée avec rinçage

- Diméthyloléthylène thiourée de formule :



- Polymère préparé selon l'exemple VII 0,5 g
- Polymère préparé selon l'exemple VIII 0,4 g
- 35 - Acide phosphorique q.s.p..... pH 3
- Eau q.s.p..... 100 cm³

On applique cette lotion sur des cheveux mouillés et propres.

On laisse pauser 10 minutes puis on rince.

Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

40 Après mise en plis et séchage, le peigne passe facilement dans

les cheveux qui sont brillants, nerveux et ont du volume.

EXEMPLE A 43

Shampooing non ionique

$R-CHOH-CH_2-O-\overline{\text{CH}_2-CHOH-CH_2-O-\overline{\text{H}}}_{3,5}$ 15 g

R = alkyl en C₉ à C₁₂

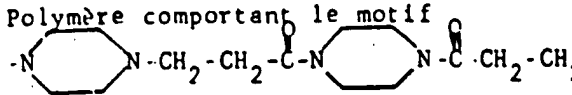
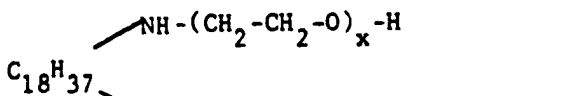
- Polymère préparé selon l'exemple Ia	1,5 g
- NaCl	1 g
- Acide lactique q.s.p.....	pH 3
- Eau q.s.p.....	100 ml

Appliquée sur cheveux sensibilisés, ce shampooing d'aspect limpide procure une mousse abondante et assez douce.

Elle améliore très nettement le démêlage des cheveux humides.

Après séchage, les cheveux sont nerveux, légers et brillants.

EXEMPLE N° A 44Shampooing non-ionique pour cheveux sensibilisés

	R-CHOH-CH ₂ -O-CH ₂ -CHOH-CH ₂ -O- $\frac{7}{3,5}$ H	17	g
	R = alky' en C ₉ à C ₁₂		
5	Polymère préparé selon l'exemple Ia	0,8	g
	Polymère comportant le motif		
			
	préparé par la condensation de la piperazine et de la		
10	piperazine bis-acrylamide (préparation décrite dans le		
	brevet luxembourgeois N° 64371 de la demanderesse)...	3	g
		1,5	g
	$x + y = 5$		
15	NH ₄ Cl	1,2	g
	Acide lactique q.s.p.... pH 3,5		
	Eau q.s.p.....	100	ml

d'aspect limpide

20 Appliqué sur cheveux sensibilisés, ce shampooing/procure une mousse
abondante et douce qui s'élimine facilement au rinçage.

Les cheveux se démêlent sans difficulté et après séchage possèdent
du gonflant et de la nervosité, tout en restant doux et dociles au coiffage.

EXEMPLE N° A 45Shampooing non-ionique pour cheveux sensibilisés

25	C ₁₂ H ₂₅ O- $\frac{7}{4}$ C ₂ H ₃ O (CH ₂ OH) $\frac{7}{4}$ H	17	g
	Polymère préparé selon l'exemple IVa	1,8	g
	Diéthanolamide laurique	3	g
	NaCl	0,8	g
	Acide lactique q.s.p... pH 5		
30	Eau q.s.p.....	100	ml

d'aspect limpide

Appliqué sur cheveux sensibilisés, ce shampooing/procure une mousse
abondante et agréable et permet d'améliorer le démêlage des cheveux mouillés.

Après séchage, les cheveux sont doux, brillants et très nerveux en
35 restant disciplinés.

EXEMPLE N° A 46Renforceur de mise en plis pour cheveux gras

	Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90/10		
	Poids moléculaire 25.000	2,5	g
40	Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 60/40		

	(viscosité 3,3 centipoises, à 5% dans l'éthanol et à 25°C)....	0,5	g
	- Polymère préparé selon l'exemple VII	0,3	g
	- S-carboxyméthylcystéine (agent antiséborrhéique)....	0,7	g
	- Triéthanolamine q.s.p. pH 8,6		
5	- Alcool éthylique	10	ml
	- Eau q.s.p.....	100	ml

On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après shampooing et avant enroulage de la mise en plis.

On constate sur cheveux mouillés une facilité de démêlage.

- 10 Après enroulage de la mise en plis on constate que les cheveux sont plus nerveux, plus doux et légèrement plus brillants. La tenue de la mise en plis est considérablement prolongée.

EXEMPLE N° A 47

Renforteur de mise en plis pour cheveux gras

15	- Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90/10 poids moléculaire 70.000	2,5	g
	- Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 60/40 (viscosité 4 cps à 5% dans l'éthanol et à 25°C)	0,5	g
20	- Polymère préparé selon l'exemple VII	0,3	g
	- Triéthanolamine q.s.p.....pH7		
	- Alcool éthylique	10	ml
	- Eau q.s.p.....	100	ml

- 25 On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après shampooing et avant enroulage de la mise en plis.

On constate sur cheveux mouillés une facilité de démêlage.

Après enroulage de la mise en plis on constate que les cheveux sont plus nerveux, plus doux et légèrement plus brillants. La tenue de la mise en plis est considérablement prolongée.

30

EXEMPLE N° A 48

Renforteur de mise en plis pour cheveux gras

	- Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90/10 poids moléculaire 50.000	2,5	g
	- Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 60/40 (viscosité 3,5 cps (à 5% dans l'éthanol et à 25°C)..	0,5	g
35	- Polymère préparé selon l'exemple IX	0,3	g
	- Triéthanolamine q.s.p.....pH 7		
	- Alcool éthylique	10	ml
	- Eau q.s.p.....	100	ml

- 40 On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après

shampooing et avant enroulage de la mise en plis.

On constate sur cheveux mouillés une facilité de démêlage.

Après enroulage de la mise en plis on constate que les cheveux sont plus nerveux, plus doux et légèrement plus brillants. La tenue de la mise en plis est considérablement prolongée.

EXEMPLE N° A 49

Renforteur de mise en plis pour cheveux gras colorés

	- Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90/10		
	poids moléculaire 50.000	2,5	g
	neutralisé à la triéthanolamine		
10	- Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 60/40		
	(viscosité 3,7 cps à 5% dans l'éthanol et à 25°C)...	0,5	g
	- Polymère préparé selon l'exemple Ia	0,5	g
	- Chlorure de diméthyl hydroxyméthyl cétylammonium...	0,1	g
	- NaCl	0,5	g
15	- Acide chlorhydrique q.s.p. pH 8		
	- Alcool éthylique	50	ml
	- Eau q.s.p.	100	ml

On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après shampooing. On met en forme la chevelure à l'aide d'une brosse tout en séchant les cheveux à l'aide d'un séchoir à main.

On constate un très bon passage de la brosse et une tenue prolongée de la coiffure. On constate également que les cheveux sont plus brillants et plus doux.

EXEMPLE N° A 50

25 Lotion structurante sans rinçage

- Diméthylol éthylène thiourée de formule

	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{-N} \\ \quad \diagdown \\ \quad \text{CS} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{-N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	0,5	g
30				

	- Polymère préparé selon l'exemple X	0,6	g
	- Acide phosphorique q.s.p. pH 3		
35	- Eau q.s.p.	100	ml

On applique cette lotion sur cheveux lavés et essorés après shampooing et avant mise en plis.

On constate qu'à l'état mouillé les cheveux se démêlent facilement et qu'ils ont un toucher soyeux.

Après mise en plis et séchage, les cheveux sont brillants et nerveux.

Ils ont du corps et du volume et leur toucher est doux.

EXEMPLE N° A 51

Rinse (loti n rincée) pour cheveux fins et mous

	- Huile de vaseline	7,5	g
5	- Chlorure de diméthyl distéaryl ammonium	1	g
	- $R-O-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{OH})_6\text{H}$ (R = alkyl C_{16} à C_{18})	3,75	g
	- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{OH})_4\text{H}$	3,75	g
	- Polymère préparé selon l'exemple IX	2	g
	- Copolymères quaternaires de la polyvinylpyrrolidone ayant un poids moléculaire de l'ordre de 1.000.000, commercialisés sous la marque "GAFQUAT 755" par General Aniline and Film Corporation	2,5	g
	- Acide citrique q.s.p. pH 3		
	- Eau q.s.p.	100	g

On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après
shampooing, on laisse pauser 5 minutes, puis on rince.

On constate un très bon démêlage des cheveux mouillés.

Après mise en plis et séchage, les cheveux sont nerveux, faciles à
coiffer et brillants.

EXEMPLE N° A 52

Shampooing anionique

	- Laurylsulfate de triétnanolamine à 40% de matière active	30	g
	- Diéthanolamides d'acides gras de coprah	1,5	g
25	- Polymère préparé selon l'exemple Ia (100% de matière active)	1	g
	- Polymère comportant le motif $\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ où Y désigne $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{N}-$ ou $-\text{N}-$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	0,5	g

ces deux groupements étant répartis statistiquement.

- Eau distillée q.s.p.	100	g
pH = 7,5		

On applique environ 10 cm^3 de cette solution limpide sur une chevelure
préalablement mouillée. On masse légèrement. On rince à l'eau et on effectue
une deuxième application. On masse énergiquement pour obtenir une mousse abon-
dante, on laisse pauser une minute pour assurer la fixation du polymère sur les
cheveux puis on rince.

On constate une grande facilité de démêlage des cheveux mouillés (le
p ligne passe facilement dans les cheveux), le cheveu est très doux, souple.

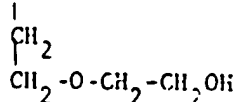
malléable, la mise en plis se monte avec une grande facilité. Après séchage et lors du coiffage des cheveux secs, on constate également une facilité de démêlage. Les cheveux sont nerveux et disciplinés.

EXEMPLE N° A 53

5 Shampooing cationique.

- Bromure de tétradécyltriméthylammonium 75 g
- Alcool laurique polyoxyéthyléné avec 12 moles d'oxyde d'éthylène 50 g
- Polymère préparé selon l'exemple Ia 5 g
- 10 - Polymère comportant le motif $\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ 0,5 g

où Y désigne $-\text{N}-$ ou $-\text{N}-$



ces deux groupements étant répartis statistiquement.

- Acide lactique q.s.p. pH 5 - 5,5
- Eau distillée q.s.p. 1000 g

On applique cette solution d'aspect limpide sur des cheveux teints.

Après massage, on rince à l'eau, puis on effectue une deuxième application.

On masse énergiquement pour obtenir une mousse abondante, puis on rince.

- 20 On constate une grande facilité de démêlage des cheveux mouillés (le peigne glisse facilement dans les cheveux), le cheveu est très doux, souple, malléable, la mise en plis se monte avec une grande facilité. Après séchage et lors du coiffage des cheveux secs on constate également une facilité de démêlage. Les cheveux sont nerveux et disciplinés.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique pour cheveux contenant au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, choisi parmi (I) les polymères réticulés obtenus par la réticulation d'un polyamine-polyamide préparé par polycondensation d'un composé acide choisi parmi (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (iii) les esters des acides précités, (iv) les mélanges de ces composés ; sur une polyamine choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis primaires et mono- ou secondaires, 0 à 20 moles % de cette polyamine pouvant être remplacée par l'hexaméthylènediamine ou 0 à 40% de cette polyamine pouvant être remplacée par une amine bis-primaire, de préférence l'éthylènediamine ou par une amine bis-secondaire, de préférence la pipérazine ; la réticulation étant réalisée au moyen d'un agent réticulant choisi parmi les épichlorohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, et les dérivés bis insaturés ; soit parmi (II) les polymères réticulés (I) alcoylés par un agent alcoylant choisi parmi (a) les époxydes, (b) les composés éthyléniquement non saturés, (c) l'acide chloracétique, (d) la propane sultone ou la butane sultone ; composition caractérisée par le fait que la réticulation est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-amide ; dans la composition obtenue le polymère réticulé présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :
- (1) il est parfaitement soluble dans l'eau à 10% sans formation de gel ;
- (2) la viscosité d'une solution de polymère à 10% dans l'eau à 25°C, est supérieure à 3 centipoises ;
- (3) il ne comporte pas de groupement réactif et en particulier il n'a pas de propriété alcoylante et il est chimiquement stable.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé acide utilisé pour la préparation du polyamino-polyamide est choisi parmi l'acide adipique, l'acide téréphtalique, les esters de ces acides, le produit d'addition de l'éthylènediamine sur les acides acryliques, méthacryliques, itaconique ou leurs esters.
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la polyalcoylène-polyamine utilisée pour la préparation du polyamino-polyamide est choisie parmi la diéthylène triamine, la dipropylène triamine, la triéthylène tétramine et leurs mélanges avec l'éthylène diamine, l'hexaméthylènediamine et la pipérazine.
4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'agent réticulant est choisi parmi la divinylsulfone, la méthylène-bis-acrylamide, le diglycidyléther et la N,N'-bis-époxy pipérazine.
5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'on utilise comme agent réticulant l'épichlorohydrine.

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est obtenu à l'aide de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est obtenu à l'aide de 0,025 à moins de 0,2 mole d'agent

5 réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide.

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est obtenu à l'aide de 0,025 à moins de 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que
10 la solution à 10% dans l'eau et à 25°C du polymère réticulé présente une viscosité comprise entre 3 et 200 centipoises.

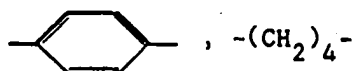
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que la solution à 10% dans l'eau et à 25°C du polymère réticulé présente une viscosité égale ou supérieure à 20 centipoises et inférieure à 50 centipoises.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polyamino-amide est constitué de motifs de formule

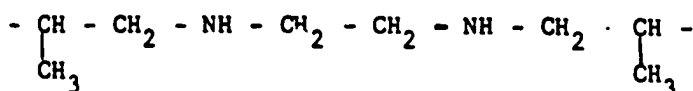


où R représente :

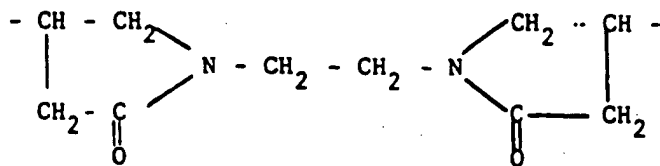
20



25

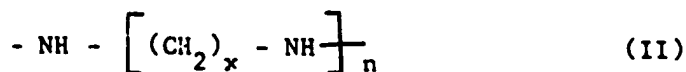


30



Z représente :

dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



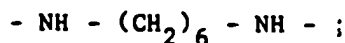
35

où $x = 2$ et $n = 2$ ou 3, ou bien

$x = 3$ et $n = 2$

dans les proportions de 0 à 20 moles %, le radical

40



dans les proportions de 0 à 40 moles %, le radical (II) ci-dessus dans lequel $x = 2$ et $n = 1$, ou le radical $-N \text{---} \text{---} N-$.

12. Composition selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère réticulé est préparé par polycondensation de l'acide adipique et de la diéthylène triamine puis réticulation à l'aide d'un réticulant choisi dans le groupe formé par l'épichlorhydrine, le méthylène bis acrylamide, la N,N'-bis époxy propyl pipérazine et la divinylsulfone.
13. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est préparé par polycondensation de l'acide adipique et d'un mélange de diéthylène triamine et de pipérazine puis réticulation à l'aide d'un réticulant choisi dans le groupe formé par l'épichlorhydrine, le méthylène bis acrylamide, la N,N'-bis-époxy propyl pipérazine et la divinylsulfone.
14. Composition selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère réticulé est préparé par polycondensation de l'acide adipique et de la triéthylène tétramine puis réticulation à l'aide d'un réticulant choisi dans le groupe formé par l'épichlorhydrine, le méthylène-bis-acrylamide, la N,N'-bis-époxy propyl pipérazine et la divinylsulfone.
15. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est préparé par polycondensation de l'itaconate de méthyle avec l'éthylène diamine et la diéthylène triamine puis par réticulation à l'aide d'un réticulant choisi dans le groupe formé par l'épichlorhydrine, le méthylène-bis-acrylamide, la N,N'-bis-époxy propyl pipérazine, et la divinylsulfone.
16. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est préparé par polycondensation de l'acrylate de méthyle avec l'éthylène diamine et la diéthylène triamine puis réticulation à l'aide d'un réticulant choisi dans le groupe formé par l'épichlorhydrine, le méthylène-bis-acrylamide, la N,N'-bis-époxy propyl pipérazine et la divinylsulfone.
17. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est préparé par polycondensation du méthacrylate de méthyle avec l'éthylène diamine et la diéthylène triamine puis par réticulation à l'aide d'un réticulant choisi dans le groupe formé par l'épichlorhydrine, le méthylène-bis-acrylamide, la N,N'-bis-époxy propyl pipérazine et la divinylsulfone.
18. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé a été alcoylé par un époxyde.
19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que l'époxyde est choisi parmi le glycidol, l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de

propylène.

20. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé a été alcoylé par un composé éthyléniquement non saturé.
21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le
5 composé à double liaison éthylénique est choisi parmi l'acide acrylique et l'acrylamide.
22. Procédé d'alcoylation de polymères polyamino-amides réticulés, décrits dans la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on traite le polymère en solution aqueuse, à la température comprise entre 10 et 95°C avec un agent alcoylant
10 choisi parmi (a) les époxydes, (b) un composé éthyléniquement non saturé, (c) l'acide chloracétique et (d) la propane sultone ou la butane sultone.
23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que l'époxyde utilisé est le glycidol, l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène.
24. Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que le composé éthyléniquement non saturé est l'acrylamide.
25. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient le polymère réticulé ou le polymère réticulé alcoylé associé dans un shampoing avec un agent de surface non-ionique, anionique, cationique, amphotère ou zwitterionique.
26. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle
20 contient le polymère réticulé ou le polymère réticulé et alcoylé, associé à un agent restructurant.
27. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 2 et 11.
28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait qu'elle
25 a un pH compris entre 3 et 8.
29. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient le polymère réticulé ou le polymère réticulé et alcoylé en une proportion de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.
30. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait
30 qu'elle renferme le polymère réticulé ou le polymère réticulé et alcoylé associé à un électrolyte soluble dans l'eau.
31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que l'électrolyte est un chlorure ou acétate de sodium, de potassium, d'ammonium ou de calcium.
32. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que
35 l'électrolyte est présent en une quantité comprise entre 0,1 et 5% du poids total de la composition.
33. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polyamino-polyamide est préparé par polycondensation d'un polyalcoylène-polyamine choisi parmi la diéthylène triamin, la triéthylène tétramin, la
- 40

dipropylène triamine et leurs mélanges sur un acide choisi parmi l'acide adipique, son ester diméthylque et le produit intermédiaire d'addition d'une molécule d'éthylènediamine sur deux molécules d'acrylate, méthacrylate ou itaconate de méthyle.

- 5 34. Polymère polyamino-polyamide préparé par la réticulation d'un polyamino-polyamide préparé par polycondensation d'un composé acide choisi parmi (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (iii) les esters des acides précités, (iv) les mélanges de ces composés : sur une polyamine choisie
10 parmi les polyalcoylène-polyamines bis-primaires et mono- ou dissecondaires, 0 à 20 moles % de cette polyamine pouvant être remplacée par l'hexaméthylènediamine ou 0 à 40% de cette polyamine pouvant être remplacée par une amine bis-primaire, de préférence l'éthylènediamine, ou par une amine bis-secondaire, de préférence la pipérazine ; la réticulation étant réalisée au moyen d'un
15 agent réticulant choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides et les dérivés bis insaturés ; caractérisé par le fait qu'il est alcoylé par un agent alcoylant choisi parmi (a) les époxydes, (b) les composés éthyléniquement non saturés, (c) l'acide chloracétique, (d) la propane sultone ou la butane sultone.
- 20 35. Polymère selon la revendication 34, caractérisé par le fait qu'il est alcoylé par le glycidol ou l'acrylamide.
36. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que le rapport électrolyte:polymère est compris entre 0:1 et 1,5:1.